第28卷 第4期 2016年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4 Jul. 2016

失效分析

加氢装置不锈钢换热器管失效分析

刘 凯[1] 刘智勇[1] 曹 备[1] 李晓刚[1] 杜翠薇[1] 王 博[2]

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083;
2. 中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司 石家庄 050000

摘要: 某加氢装置0Cr18Ni10Ti不锈钢换热器管在服役过程中发生了穿孔。通过化学成分分析、金相观察、宏观和微观腐蚀形貌观察、腐蚀产物分析、工况分析等分析方法,确定了换热管失效的原因。结果表明:失效管段存在两种形貌的点蚀坑,一种点蚀坑相对较小,形貌不规则,另一种点蚀坑相对较大,呈近似半球状,边缘较光滑,部分点蚀坑底部具有沿晶型腐蚀的特征;不规则点蚀坑主要是由连多硫酸腐蚀造成的,而规则状点蚀坑是由连多硫酸腐蚀和氯化铵沉积腐蚀共同造成的,其中后者起主要作用;较大的规则状点蚀坑最终导致失效,由此确定造成某0Cr18Ni10Ti不锈钢换热器管失效的主要原因是氯化铵沉积腐蚀,而连多硫酸腐蚀对失效的发展起到了促进作用。

关键词: 0Cr18Ni10Ti 换热器 氯化铵 连多硫酸 点蚀

中图分类号: TQ051.5, TE985.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0351-05

Failure Analysis of Stainless Steel Tubes of Heat Exchanger in Hydrogenation Unit

LIU Kai[1], LIU Zhiyong[1], CAO Bei[1], LI Xiaogang[1], DU Cuiwei[1], WANG Bo[2]

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Shijiazhuang Branch of China Petroleum & Chemical Corporation, Shijiazhuang 050000, China

1 前言

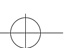
随着国际上对高氯、高氮等劣质原油开发量的不断加大,石化设备面临的腐蚀风险日益凸显。自2013年5月以来,国内多家炼油企业因加工高含有机氯原油相继发生了多起管束泄漏事故[1]。这些事故加氢装置换热器内尤为集中,研究表明氯化氨积垢下腐蚀和连多硫酸腐蚀是换热器管失效的主要原因。但加氢换热器管长期承受高温、高压和多种介质的冲刷和电化学腐蚀的多重因素耦合作用,其腐蚀机理复杂,目前尚缺乏深入研究。

本文以某炼油公司管壳式换热器管失效事故为例,探讨换热器管腐蚀失效的原因和机理。管束为2013年检修期间更换新管束,2013年5月投用至2014年4月份大检修,停工前未泄漏,检修前进行碱洗,而后放置至2014年9月,开车后一周发现泄漏,穿孔的位置在换热器入口侧的换热管下部,距离管板约1 m处。换热管材质为0Cr18Ni10Ti,壳层材质为15CrMoR (H);换热管入口温度为200 ℃,出口温度为129 ℃;管层为反应产物 (H_2S、HCl、NH_3、H_2O、H_2和各种油分),壳层为混氢、油;管层操作压力为6.31 MPa,壳层操作压力为7.3 MPa。为溶解铵盐在失效区上游1.5 m处进行注水处理,因此,失效管段存在液相腐蚀介质或吸附较多水分的盐膜。

2 实验方法

为确定失效原因,对失效管体进行宏观观察以确定其宏观腐蚀特征;选取管段基体材料用KEYENCE-2000型体视显微镜进行金相观察以确定其组织是否正常,进行化学成分分析以确定其成分是否正常,通过组织和成分分析结果确定其冶金质量是否合格;在腐蚀形貌典型的区域切取试样,放入丙酮

定稿日期: 2015-11-06
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51471034, 51131001和51371036) 和中央高校基本科研业务费专项资金项目资助
作者简介: 刘凯,男,1989年生,硕士生
通讯作者: 刘智勇,E-mail: liuzhiyong7804@126.com,研究方向为材料腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.286



中进行超声波除油清洗，选取试样用QUANTA250扫描电镜 (SEM) 进行形貌观察和能谱 (EDS) 分析检测以确定失效管的腐蚀形貌和腐蚀产物的成分；刮取腐蚀产物用DMAX-RB型X射线衍射仪 (XRD) 进行成分分析，以确定腐蚀产物的物相。综合上述实验结果，并结合管段服役状况和相关文献分析总结，最终确定管段失效的原因和机理。

3 实验结果

3.1 宏观观察

图1为失效管体的宏观照片。观察失效管的外观有穿孔现象，点蚀坑是由内向外发展的。将管沿轴向剖开，可见管的内壁有一层的黑色物质附着；部分管体有腐蚀产物附着，腐蚀产物沿轴向呈过渡分布，腐蚀产物越多的地方点蚀坑越密集，部分位置肉眼可见有白色晶粒状物质附着。其中，造成失效的点蚀坑为半球状，直径约6 mm，边缘较平滑，穿孔发生于该点蚀坑底部。

3.2 化学成分和金相分析

选取管段内部未腐蚀部分，取碎屑进行化学成分分析，将管段化学成分检测结果与标准进行对比 (表1) 发现，管体化学成分合格。选取管段基体材料，打磨抛光后用王水侵蚀，体式显微镜下的金相照片见图2所示，金相分析可见是典型奥氏体组织，金相正常。

3.3 微观腐蚀形貌和EDS分析

对失效管道内表面除锈后形貌进行了SEM观察，结果如图3所示。由除锈后的微观形貌图可见，失效管体主要有两种不同的点蚀坑形貌：一种点蚀坑 (图3b) 相对较小，形貌不规则；另一种点蚀坑 (图3c和d) 相对较大，呈近似半球状，边缘较光滑，造成腐蚀失效的正是这种较大的点蚀坑，部分点蚀坑 (图3d) 底部放大图可见底部具有沿晶型腐蚀的特征。

对失效管道内表面除锈前的形貌进行了观察，结果如图4所示。

图4a和b对应图3b中点蚀坑，图4c和d对应图3中c和d中点蚀坑，对点蚀坑不同部位进行了EDS分析，取代表性区域，结果如表2所示。可以得出不同部位元素种类分布大体相同，然而各个部位含量分布差距很大。一方面是由于换热管内部气液成分复杂，另一方面是由于送检的失效管体工况条件复杂造成的。需要指出的是由于管体采用了注水处理，点蚀坑内并未检测出过多的Cl。总结EDS结果可以得出：管体内部附着的黑色物质主要是Fe和S组成的 (位置1和5)；不规则点蚀坑腐蚀产物中S含量普遍较高，O含量相对较少 (位置2和3)；而规则点蚀坑腐蚀产物中O含量较多，S含量相对较少 (位置4和6)，表明不规则点蚀坑的腐蚀跟S有很大的相关性。

3.4 物相分析 (XRD)

刮取内壁腐蚀产物，研磨后做XRD测试，结果如图5所示。失效管腐蚀产物主要为Fe的硫化物和一部分Fe和Cr的氧化物，以及少量的NH_4Cl和$Fe_2(SO_4)_3$。(Fe和Ni单质) 是刮取腐蚀产物时带入的基体，少量的NH_4Cl可能是送检前管壁内壁水分蒸发后凝结而成。结合EDS (位置2和3) 和XRD (图5) 分析结果可以判定，管壁上的黑色物质主要是Fe的硫化物，Fe的硫酸化物主要分布在不规则点蚀坑处。这表明点蚀坑的形成可能发生了连多硫酸腐蚀[2]。

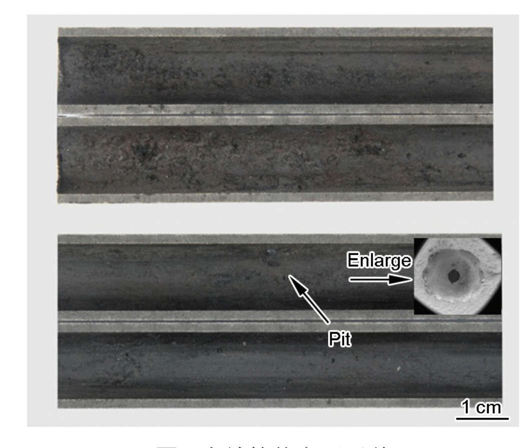


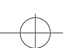
图1 失效管体宏观形貌



图2 管段材料金相组织

表1 管段化学成分 (质量分数/%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti
Content	0.030	0.71	1.35	0.0085	0.0014	17.3	9.52	0.19
Standard (GB/T3280-1992)	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	17.00~19.00	9.00~12.00	≥5C



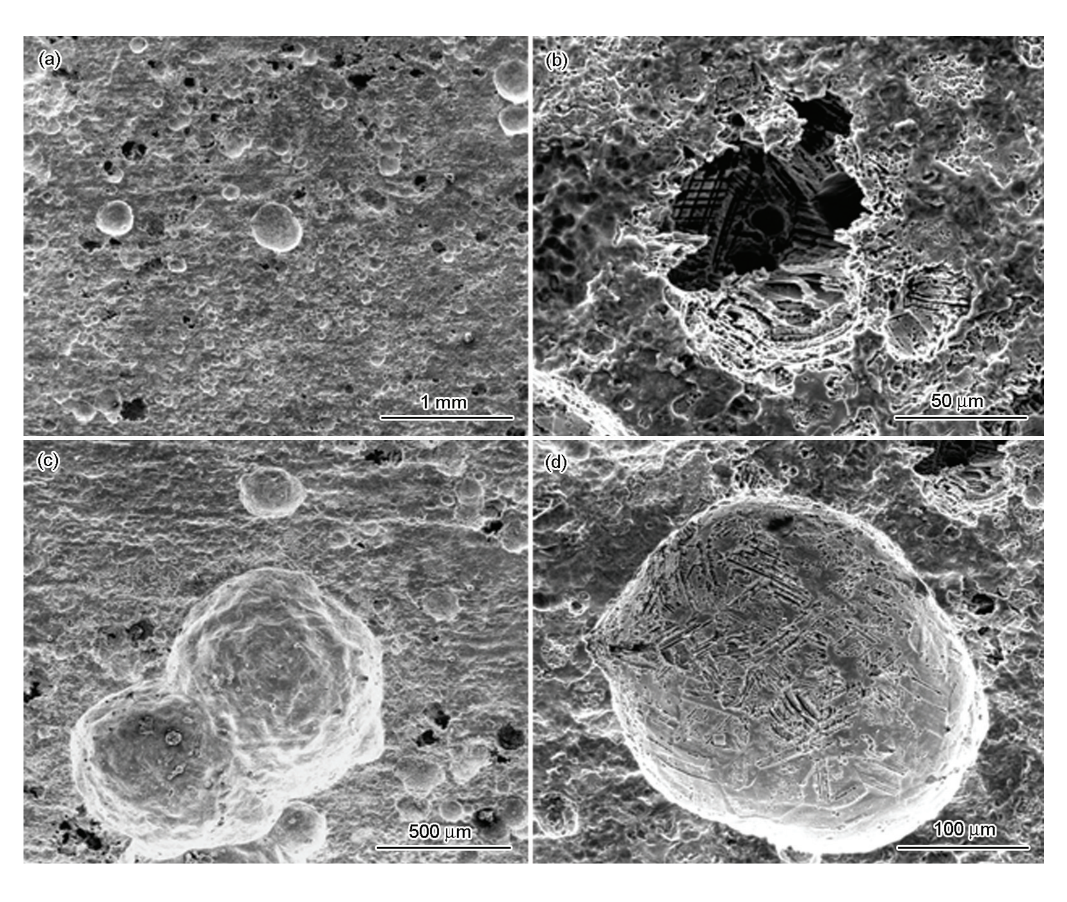


图3 失效管体除锈后的SEM像: (a) 整体形貌; (b~d) 典型点蚀坑放大图

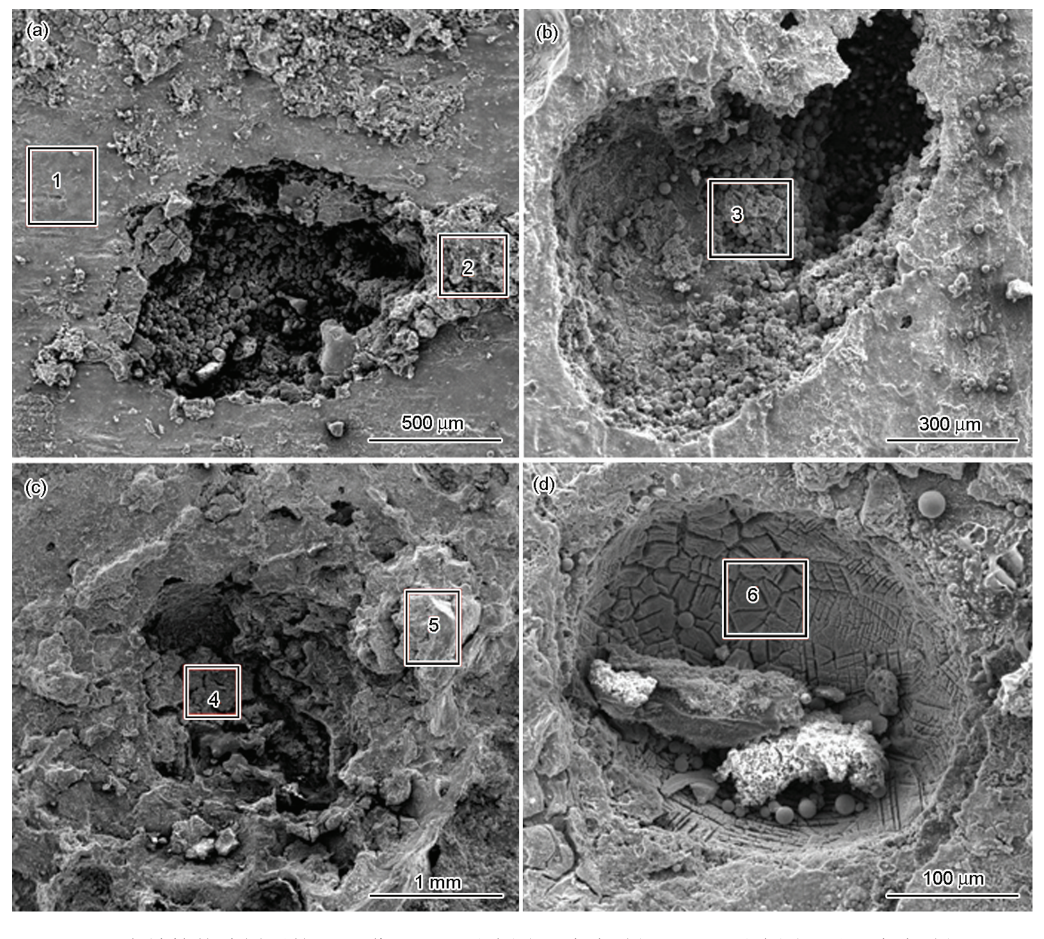


图4 失效管体除锈后的SEM像: (a, b) 对应图3b中点蚀坑; (c, d) 对应图3c和d中点蚀坑

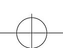


表2 不同位置腐蚀产物的EDS结果 (质量分数 / %)

Position	O	S	Fe	Cr	Ni	Ti	Cl	Mn
1	5.01	11.11	54.67	18.11	8.86	---	---	2.23
2	18.36	27.93	20.77	9.74	21.86	---	---	1.34
3	15.55	18.58	21.84	23.76	7.02	12.54	---	0.7
4	24.09	9.51	37.85	28.22	---	---	0.45	---
5	22.80	20.45	33.24	21.90	---	---	1.62	---
6	21.02	8.95	42.17	12.51	11.35	---	---	1.99

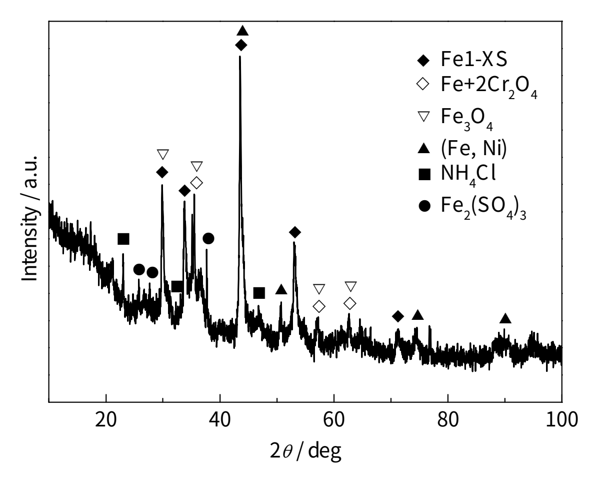


图5 腐蚀产物XRD分析结果

4 失效原因分析

结合EDS (表2位置1) 和XRD (图5) 结果分析可见，内壁附着的黑色物质主要为Fe的硫化物。大检修后设备放置了6个月时间，在这期间硫化物很容易和空气中的O_2和H_2O发生反应，生成连多硫酸，从而使管体受到连多硫酸腐蚀。不锈钢和硫化物发生化学腐蚀的温度比较高，结合管体在129~200 ℃服役的情况，在注水条件下还可能发生湿硫化氢电化学腐蚀。在200 ℃以下，H_2S溶解于水中对Fe才具有腐蚀性，发生反应$H_2S+Fe \xrightarrow{H_2O} FeS+H_2\uparrow$，此时生成的FeS膜对金属起保护作用。

停工之后，FeS和空气中的O_2、水分反应生成连多硫酸[3,4]：

$$3FeS+5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot FeO+3SO_2 \quad (1)$$

$$SO_2+H_2O \rightarrow H_2SO_3 \quad (2)$$

$$H_2SO_3+1/2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \quad (3)$$

$$FeS+H_2SO_3 \rightarrow mH_2SxO_6+nFe^{2+} \quad (4)$$

$$FeS+H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4+H_2S \quad (5)$$

$$H_2SxO_6+FeS \rightarrow FeSxO_6+H_2S \quad (6)$$

连多硫酸腐蚀具有沿晶型腐蚀的特征，从点蚀坑的腐蚀形貌 (图3c，4a和4b) 和腐蚀产物 (表2位置1、2、3和图5) 可见，本实验中的不规则点蚀坑主要是Fe的硫化物，这由连多硫酸腐蚀引起的[3,4]。晶界是杂质偏聚和碳化物沉淀的敏感位置，容易最先受到连多硫酸侵蚀，晶粒周围被腐蚀后，晶粒就会脱落从而造成点蚀。

加氢精制反应产物中的H_2S、HCl、NH_3在温度降低后会结晶生成NH_4Cl和NH_4HS。加氢设备中NH_4Cl结晶温度一般在170~220 ℃，NH_4HS结晶温度一般在30~60 ℃。失效的换热器管工作温度在129~200 ℃，处于NH_4Cl结晶温度范围内，而在停工和大剂量水洗操作中，温度可能下降至NH_4HS结晶温度范围。

铵盐的沉积可以造成结垢下腐蚀[5]，通过注水可以溶解大部分铵盐[6]，然而注水效果跟注水量、液态水量等都有关，水流分布不均或者不足也会造成铵盐的沉积[7,8]。此外，溶解于水中的铵盐还可形成高浓度腐蚀性溶液，对管体造成多相流冲刷腐蚀[9-11]。正常生产时铵盐造成的腐蚀有限，然而在检修期间NH_4Cl受湿空气的潮解，会形成pH值为2的强酸腐蚀环境，对管壁造成严重腐蚀。碱洗可以去除大部分铵盐，然而结垢较多的部位很难得到彻底清除，溶液蒸发后可以导致NH_4Cl的浓缩[12]。结垢下腐蚀形貌通常表现为点蚀，其中结垢下点蚀的腐蚀速率是均匀腐蚀的2~15倍[13]，是换热管失效的重大危害源。

失效的管体处于换热器入口侧距管板约1 m处，并且换热管下部更严重。换热器入口端温度高，液相较少，NH_4Cl容易在管体缺少液相区结晶。停工前碱洗并不能完全冲掉腐蚀产物，而且有可能使NH_4Cl和水分在管体下部集聚，长期停工期间进一步发生结垢下腐蚀 (图4c)。开工后，较大点蚀坑处腐蚀产物被冲走，受多相流冲刷腐蚀的影响，管体最终发生腐蚀失效，形成圆润规则的点蚀坑。张艳玲等[14]通过实验得出常温下321 (0Cr18Ni10Ti) 在吸湿NH_4Cl环境下发生点蚀的腐蚀速率为0.061 mm/a，而该换热管壁厚为2 mm，停工六个月时间并不足以发生穿孔失效，失效的点蚀坑较大 (图1)，应为停工前就已形成的点蚀坑，在停工后进一步扩展造成的。此外，由于管体服役位置的不同，部分管体发

生了比较严重的连多硫酸腐蚀，点蚀坑较小并呈密集分布状态 (图3a和b)。造成管体失效的点蚀坑较大 (最大直径约6 mm)，呈半球状，边缘较平滑 (图1)，连多硫酸形成的点蚀坑相对较小 (最大直径约500 μm)，形状不规则，故连多硫酸腐蚀并不是造成失效的主要原因。部分大的点蚀坑底部区域 (图3d) 也显示出沿晶界腐蚀的特征，说明连多硫酸对点蚀坑的扩展起到了促进作用。失效的点蚀坑呈过渡分布 (图1)，主要是因为NH_4Cl沉积受温度变化影响明显，也从侧面证明了服役中的管体发生NH_4Cl沉积而形成的结垢下腐蚀，是造成失效的主要原因。

5 结论

(1) 金相观察和化学成分分析可见材料金相组织正常、化学成分符合标准要求。

(2) 失效管在停工期间发生了连多硫酸腐蚀，但是连多硫酸腐蚀并不是造成其失效的最主要原因。

(3) NH_4Cl沉积造成的结垢下腐蚀是造成失效管失效的主要原因，连多硫酸腐蚀对点蚀坑的扩展起到了促进作用。

参考文献

[1] 金浩哲, 偶国富, 王宽心等. 加氢处理系统NH_4Cl结晶沉积预测及优化防控 [J]. 石油学报 (石油加工), 2014, 30(4): 662

[2] Tawancy H M. Failure of hydrocracker heat exchanger tubes in an oil refinery by polythionic acid-stress corrosion cracking [J]. Eng. Fail. Anal., 2009, 16: 2091

[3] 赵俊伟. 加氢装置大检修期间避免连多硫酸腐蚀的措施 [J]. 化工技术与开发, 2013, 42(9): 79

[4] 郭雷, 王强, 毕奎龙. 炼油厂加氢装置反应生成油线开裂的原因分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 253

[5] Bartholomew R D. Reconsider start-up controls to avoid boiler deposits and under-deposit corrosion [J]. Power, 2009, 153(5): 28

[6] Alvisi P P, Cunha L V. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery [J]. Eng. Fail. Anal., 2008, 15(8): 1035

[7] Toba K, Uegaki T, AsotaniT, et al. A new approach to prevent corrosion of the peactor effluent system in HDS units [R]. Houston USA: NACE International Publications Division, 2003

[8] Horvath R J, Lewis K R. Implementation of best practices for water washes in hydroprocessing units [R]. Houston: NACE International Publications Division, 2003

[9] Walter G G. Refinery corrosion engineer sees benefits and challenges of processing 'opportunity crudes' [J]. Mater. Perf., 2000, 39(8): 120

[10] Liu J, Yang W, Fan H M, et al. Corrosion and scale inhibitors study and application on surface evaporation air coolers in heavy oil catalysis unit [J]. Petrochem. Equip., 2009, 38(5): 73

[11] Price M D, Shargay C A, Jacobs G E. Ammonium salt corrosion in hydrotreating unit stripper column overhead systems [R]. Houston USA: NACE International Publications Division, 1999

[12] 顾望平. 炼油厂氯化铵腐蚀探讨 [A]. 2011年压力容器使用管理学术会议集 [C]. 合肥, 2011: 11

[13] Marsh J, Palmer J W, Newman R C. Evaluation of inhibitor performance for protection against localised corrosion [R]. Houston: NACE International Publications Division, 2002

[14] 张艳玲, 韩磊, 刘小辉. 几种钢材在NH_4Cl环境中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(7): 711

